

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04327582  
PUBLICATION DATE : 17-11-92

APPLICATION DATE : 24-04-91  
APPLICATION NUMBER : 03094391

APPLICANT : MITSUI TOATSU CHEM INC;

INVENTOR : NAKANISHI TAKEHISA;

INT.CL. : C07D303/08 B01J 21/06 B01J 27/135 B01J 31/02 // C07B 61/00

TITLE : PRODUCTION OF EPICHLOROHYDRIN

ABSTRACT : PURPOSE: To easily obtain a compound in high purity exclusively with distillation operation by decreasing the concentration of hexadiene in allyl chloride below a specific level and reacting with an alkyl hydroperoxide in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: The objective compound can be produced by decreasing the concentration of 1,5-hexadiene in allyl chloride to  $\leq 0.1$ wt.% and reacting the allyl chloride with an alkyl hydroperoxide (e.g. cumene hydroperoxide) in the presence of a catalyst (e.g. molybdenum acetoacetone).

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

This Page Blank (uspto)

---

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-327582

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) IntCl.<sup>5</sup>  
C 07 D 303/08  
B 01 J 21/06  
27/135  
31/02 101  
// C 07 B 61/00 300

識別記号 庁内整理番号  
7822-4C  
X 8017-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-94391

(71) 出願人 000003126

三井東庄化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22) 出願日 平成3年(1991)4月24日

(72) 発明者 深田 功

大阪府高石市高砂1丁目6番地三井東庄化  
学株式会社内

(72) 発明者 古賀 英治

大阪府高石市高砂1丁目6番地三井東庄化  
学株式会社内

(72) 発明者 中西 武久

大阪府高石市高砂1丁目6番地三井東庄化  
学株式会社内

(54) 【発明の名称】 エピクロロヒドリンの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 アリルクロライドとアルキルハイドロバーオキ  
シドから触媒の存在下エピクロロヒドリンを製造する方  
法において、アリルクロライドに含まれる1,5-ヘキサジ  
エンの濃度を低減せしめた後、反応に用いる。

【効果】 精製工程において、濃度が高くなったエピクロ  
ロヒドリンから、微量の不純物を除去するために新たな  
反応等を行なう必要がなくなり、容易に高純度のエピク  
ロヒドリンを蒸留操作だけで得ることができる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドから触媒の存在下エピクロロヒドリンを製造する方法において、アリルクロライドに含まれる1,5-ヘキサジエンの濃度を0.1重量%以下に低減せしめた後、反応に用いることを特徴とするエピクロロヒドリンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エピクロロヒドリンの 10 製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドを、モリブデン、タングステン、チタン、タンタル、ニオブ、パナジウム、ジルコニウムあるいはホウ素の化合物の触媒存在下に反応させてエピクロロヒドリンを合成する方法としては、均一系触媒を用いる方法として特公昭48-19609、特公昭45-17649が知られており、また不均一系触媒を用いる方法として西独特許2334 315号、米国特許4021454号、ジャーナル・オブ・キャタリシス (Journal of Catalysis) 31 438(1973)、特開昭52-7908、特公昭54-40526、本発明者らが開示した特開昭64-257701 などが知られている。

【0003】 これらの方で得られた反応混合物からエピクロロヒドリンを回収する代表的な操作としては、まず過剰のアリルクロライドを蒸留により留去し、次いで残液中のエピクロロヒドリンを回収したのち、さらに用いたアルキルハイドロパーオキシドの還元生成物であるアルコールおよび重質物から、用いたアルキルハイドロパーオキシドの還元生成物であるアルコールおよびエピクロロヒドリンを分離回収する。留去したアリルクロライドは反応器に再供給され、また用いたアルキルハイドロパーオキシドの還元生成物であるアルコールは、そのまま回収するか、あるいは脱水縮合反応によってオレフィンに変化させた後水素添加反応および酸化反応を経てアルキルハイドロパーオキシドに転換し、アリルクロライドとの反応に再利用される。

【0004】 エピクロロヒドリンの分離回収は、通常、蒸留操作を用いるが、商業上のエピクロロヒドリンは高い純度の製品が要求されており、不純物の除去は必須のものとなっている。特にオレフィン系化合物の混入はエピクロロヒドリンの製品価値を著しく低減する。ところが、ある種のオレフィン系化合物はエピクロロヒドリンと物理的特性が似ているため、通常の蒸留操作では除去することができない。エピクロロヒドリンからオレフィン系化合物を選択的に除去する方法としては、特公昭63-46752にオレフィン系化合物をパラジウム触媒の存在下水素添加処理を行う方法が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この方

法では高価な触媒を必要としたり、また、オレフィン系化合物の水素化物が生成するため、あるいはエピクロロヒドリン中の微量のオレフィン系化合物について水素添加反応を行うためにエピクロロヒドリンがアルコール類に変化するなどして新たな副生物が生成するため、これらを除去するためにさらに蒸留設備が必要となったりする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の問題を解決するため鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明のエピクロロヒドリンの製造方法は、アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドから触媒の存在下エピクロロヒドリンを製造する方法において、アリルクロライドに含まれる1,5-ヘキサジエンの濃度を0.1重量%以下に低減せしめた後、反応に用いることを特徴とするものである。

【0007】 本発明において、アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドを触媒の存在下反応させるにあたり、予めアリルクロライドに含まれる1,5-ヘキサジエンの濃度を0.1重量%以下に低下せしめておくことで、通常の蒸留操作で高純度のエピクロロヒドリンを製造することができる。

【0008】 本発明で言うアリルクロライドは、プロピレンの熱塩素化やオキシクロロリネーションで生成するものであり、主な不純物として通常0.3~0.5重量%の1,5-ヘキサジエンおよび0.3~0.5重量%の1-クロロプロパンを含んでいる。このうち1-クロロプロパンは、アルキルハイドロパーオキシドとの反応で他の物質への変化はほとんどなく、またエピクロロヒドリンとの分離も容易である。しかし、1,5-ヘキサジエンはアルキルハイドロパーオキシドとの反応でエボキシ化され、エピクロロヒドリンと分離が著しく困難な1,2-エボキシ-5-ヘキセンに容易に変化する。

【0009】 本発明において、1,5-ヘキサジエンはアリルクロライドから反応に使用される前に、蒸留操作によって用意に分離される。蒸留装置および操作方法は特に限定されるものではなく、1,5-ヘキサジエンを分離することができる理論段数を有する蒸留塔および操作条件があれば回分式でも連続式でも行うことができる。しかしながら、減圧蒸留における圧力を低くし過ぎると、アリルクロライドや軽質の凝縮冷却に必要なエネルギーが大量に必要となり、経済的ではない。蒸留精製したアリルクロライド中の1,5-ヘキサジエンは、実質的に存在しないことが最も望ましいが、1000ppm以下、更に好ましくは500ppm以下である。

【0010】 一方、アルキルハイドロパーオキシドは、クメンハイドロパーオキシド、エチルベンゼンハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシドまたはシクロヘキシルハイドロパーオキシドであり、必要に応じて溶媒で希釈して使用しても良い。希釈のた

めの溶媒としては、クメン、エチルベンゼンのようなアルキルハイドロパーオキシドを製造する際の未反応原料として含まれるもの、ジメチルフェニルカルビノール、フェニルカルビノールあるいはターシャリーブチルアルコール等のアルキルハイドロパーオキシドから生成されるもの、およびクロロベンゼン等の塩素系有機化合物が使用される。

【0011】本発明において、アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドのモル比は、アリルクロライドが過剰に存在する方が好ましく、通常アルキルハイドロパーオキシド1モルに対して1.1~50モル、更に好ましくは2~20モルである。1モルより少ないと十分なエピクロロヒドリンの収率が得られず、50モルより多いと原料のリサイクルに大量のエネルギーを消費し経済的でない。

【0012】本発明に於ける触媒は、モリブデン、タンゲステン、チタン、タンタル、ニオブ、バナジウム、ジルコニウムあるいはホウ素の、アセチルアセトナート、アルコラート、ナフトナート、塩化物、酸化物あるいはカルボニル化合物であり、原料溶液中に溶解する化合物でも不溶性の化合物でも良く、また、これらをシリカゲル、アルミナあるいはジルコニアなどの固体の支持体に固定した形でも使用することができ、さらに、これらの\*

\*触媒はその2以上を併用しても良い。さらに、これらの触媒に加えて、反応液中にローブチルアミン、トリエチルアミン、酸化マグネシウムなどの塩基性物質を存在させてもよい。触媒の使用量は特に限定されないが、使用するアルキルハイドロパーオキシドに対して触媒中の金属が0.01~2モル%、更に好ましくは0.1~1モル%である。0.01モルより少ないと十分なエピクロロヒドリンの収率が得られず、2モルよりも多いと経済的でない。反応は回分反応でも流通式の連続反応でも行うことができる。反応温度は0~150℃、更に好ましくは20~120℃である。0℃よりも低いと反応が遅く、120℃より高いとアルキルハイドロパーオキシドの分解が優先的となる。

## 【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

## 【0014】実施例1

(アリルクロライドの精製) 理論段数10段のヘリパック充填塔式回分蒸留装置を用いて、常圧、46℃、還流比10の条件でアリルクロライドを蒸留し、表1に示す組成のアリルクロライドを得た。

## 【0015】

【表1】

成 分	精 製 前	精 製 後
1,5-ヘキサジエン	0. 400 重量%	0. 005 重量%
1-クロロプロパン	0. 442 "	0. 440 "
アリルクロライド	99. 108 "	99. 508 "
その他	0. 050 "	0. 046 "

(触媒の調製) 搅拌機付きフラスコに窒素ガスシール下、無水エタノール120ml、四塩化チタン2.38gを加えて30分攪拌した。次いでシリカゲル60gを加え60分攪拌した後、常圧下エタノールを留去し、100℃で減圧下1時間乾燥後、200℃で空気流中2時間焼成した。このチタンをシリカゲルに固定したものを、搅拌機付きオートクレーブに1,1,1-3,3-ヘキサメチルジシラザン7.4gと共に窒素シール下仕込み、200℃、4時間加熱し、触媒を得た。

【0016】次ぎに、加熱用ジャケットを有する内径20mm、長さ300mmの耐圧ガラス反応管に上記触媒17gと酸化マグネシウム17gを混合しながら充填し、実施例1で得られた精製後のアリルクロライドと44重量%のクメンハイドロパーオキシドのクメン溶液を、毎時20対8の重量比で反応管の下部より連続的に流通させた。この時充填層の温度は90℃を保持するように、加熱用のジャケット温度を調節した。64時間後に得られた反応混合物をガスクロマトグラフで分析したところ、表2に示す組成で

40 あつた。

## 【0017】

【表2】

成 分	濃 度
エピクロロヒドリン	6. 22 重量%
ジメチルフェニルカルビノール	12. 01 "
クメンハイドロパーオキシド	0. 76 "
クメン	14. 41 "
1,2-エボキシ-5-ヘキセン	10 ppm以下
アリルクロライド他	66. 60 重量%

50 この反応混合物からアリルクロライドを留去した後、残液を温度60℃、圧力100Torr、還流比10の条件下で精密分留しエピクロロヒドリンを回収した。この回収物をガスクロマトグラフで分析したところ、1,2-エボキシ-5-

5  
ヘキセンは検出されなかった。

【0018】実施例2

実施例1の精製後のアリルクロライドに1,5-ヘキサジエンを加えて、表3の組成からなるアリルクロライドを調製した。

【0019】

【表3】

成 分	濃 度
1,5-ヘキサジエン	0.035 重量%
1-クロロプロパン	0.440 "
アリルクロライド	88.479 "
その他	0.046 "

このアリルクロライドを用いて、実施例2と同様の触媒および反応装置を用いて反応を行い、エピクロロヒドリンを蒸留回収したところ、1,2-エポキシ-5-ヘキセンが0.07重量%存在した。

【0020】比較例1

実施例1の精製前のアリルクロライドを用いて、実施例2と同様の触媒および反応装置を用いて反応を行い、40時間後に得られた反応混合物をガスクロマトグラフで分析したところ、表4に示す組成であった。

6  
【0021】  
【表4】

成 分	濃 度
エピクロロヒドリン	8.25 重量%
ジメチルフェニルカルビノール	12.18 "
クメンハイドロバーオキシド	0.78 "
クメン	14.48 "
1,2-エポキシ-5-ヘキセン	0.09 "
アリルクロライド他	58.27 "

この反応混合物からアリルクロライドを留去した後、残液を温度60°C、圧力100Torr、還流比10の条件下で精密分留しエピクロロヒドリンを回収した。この回収物をガスクロマトグラフで分析したところ、1,2-エポキシ-5-ヘキセンが1.14重量%存在した。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法により、精製工程において濃度が高くなったエピクロロヒドリンから、微量の不純物を除去するために新たな反応等を行う必要がなくなり、容易に高純度のエピクロロヒドリンを蒸留操作だけで得ることができ、産業上極めて価値がある。